

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011859481

WPI Acc No: 1998-276391/ 199825

XRAM Acc No: C98-086191

XRPX Acc No: N98-217300

Toner composition for electrophotographic copier or printer - includes tetrahydrofuran in binder which has one peak value within its specific molecular weight range

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10090943	A	19980410	JP 96240421	A	19960911	199825 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96240421 A 19960911

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10090943	A		10	G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 10090943 A

A toner composition includes a binder and a colourant. The binder consists of a vinyl group polymer and has a gel molar fraction of 1-40% and Tg of 45-70 deg. C. Molecular weight distribution of tetrahydrofuran of binder is obtained by gel permeation chromatography. One peak value exists in the molecular weight range of 4000-50000. The peak value does not exists in the range of 1000-4000 or more than 50000 units.

USE - Toner composition for electrophotographic copier or printer.

ADVANTAGE - Improves image reproducibility, fixing and offset proof effect. Enhances endurance and grinding effect.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-90943

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 3 G 9/087
9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 2 1

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-240421

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月11日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 岡田 康雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 坂田 一也

大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会
社内

(72) 発明者 秦 正昭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【解決手段】トナー用結着剤のゲル分、T_g、可溶分分子量分布を規定することにより、画像再現性、定着性、耐オフセット性などに優れた電子写真用トナーを提供する。

【構成】電子写真用トナーにおいて、ゲル分率=1~40%、T_g=45~70℃、その可溶分分子量分布が4000~50000の領域にただ一つのピークを有するビニル樹脂組成物である結着剤を主体として使用することにより製造されたトナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤と結着剤を主体としてなる電子写真用トナーにおいて、該結着剤が1～40%のゲル分率を含有し、ガラス転移温度が45℃～70℃であり、かつ該結着剤のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミュエーションクロマトグラフ（GPC）による分子量分布において、分子量4,000～50,000の領域にただ一つのピークを有し、該領域においてその他のピークも肩も存在せず、分子量1,000～4,000および50,000以上の領域にはピークも肩も存在しないビニル系重合体よりなる電子写真トナー用結着剤。

【請求項2】 上記のビニル系重合体が、グリシジル基含有ビニル樹脂（A）とCOOH基含有ビニル樹脂（B）とを、該COOH基含有ビニル樹脂（B）中のCOOH基1モル当り該グリシジル基含有ビニル樹脂（A）中のグリシジル基として0.01～0.5モルとなる比率で混合し、加熱溶融し架橋反応することにより製造されたものである請求項1記載の電子写真トナー用結着剤。

【請求項3】 請求項1または2記載のビニル系重合体を結着剤として含んでなる電子写真用トナー。

【請求項4】 請求項3記載の電子写真用トナーから抽出された結着剤分におけるTHF可溶分のGPCによる分子量分布において、分子量4,000～50,000の領域にただ一つのピークを有し、該領域においてその他のピークも肩も存在せず、分子量200,000以上の領域に少なくとも一つのピークを有することを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに於ける、静電荷像を現像するための電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは高速機、低温定着機に対応でき、しかも高解像度で且つ画質に優れたトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真用法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法が行われている。この方法は、加熱加圧下で定着を行うので迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、この熱ロール方式に於いては熱効率が良い反面、熱ロール表面とトナーが溶融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す（オフセット現象）という問題がある。

【0003】一方、複写機は、作業効率や省エネルギーなどの観点から、高速化、低温定着化の方向を指向している。すなわち、定着ロールのスピードは速くなり、定

着ロールの温度は低くなる傾向にあり、短時間かつ低温の加熱で定着出来るトナーが要求されている。出来るだけ短時間に低温で定着させる為には溶融時高流動であることが必要で、そのためにはトナーに用いられる樹脂の分子量を小さくすれば良いと考えられているが、分子量低下による樹脂の凝集力が不足し、逆にオフセット現象が発生し易くなる。また樹脂の機械的強度の不足から、耐久性も悪化し、好ましくない。この為通常、流動性はある程度犠牲になるが、低分子量のものと高分子量のものと混合使用して、高分子量のものが有する凝集力と低分子量のものが有する流動性とでバランスを持たしている。このような例として、例えば、特公昭55-6895号公報、特公昭63-32180号公報、USP4,921,771号等に係る技術が提案されている。しかし、従来10～30枚/分のコピースピードの複写機が主流であったが、近年50～100枚/分の様な高速複写機も多数開発上市されている。また従来170～200℃のロール温度が標準的であったが、最近120～150℃の複写機も開発上市されるようになってきた。このような高速化、低温定着化に対しては、いまだ充分ではなく、機械の改良等に対応している場合が多々ある。即ち、熱ロールの表面に布や紙でシリコンオイルを塗布してオフセットを防止している。この場合、機械の設備が複雑になるため、機械の補修、管理が複雑になり、コストアップに繋がり、好ましくない。したがって高速機用トナーで、且つシリコンオイル等のオイルの使用を必要としない定着用トナー（オイルレス定着方式）の開発が望まれている。

【0004】また、複写機、プリンター性能のアップ、デジタル機の出現と共に原稿が非常に綺麗になり、原稿を出来るだけ忠実に再現出来るような複写機の出現も強く要求されるようになって来た。太い薄い線は太く薄く、細い濃い線は細く濃く、非常に細い線も全く同じ太さ同じ形に、原稿を出来るだけ忠実に再現することが必要で、この為には、非常に細かい線でも再現出来るようなトナーの粒径も小さくする必要があり小粒径化トナーが要求されるようになってきた。しかし、折角小粒径化トナーを用いても、定着時熱ロールでトナーが潰されて大きく広がってしまえば、細線が太くなり好ましくない。紙に定着した時のトナーの広がりには出来るだけ元のトナーの大きさを維持できるよう高解像度でしかも高画質のトナーが熱望されている。

【0005】定着時熱ロールでトナーが潰されて大きく広がらなくするためには、高分子量を出来るだけ多くしトナーに弾性を持たせればよいが、その場合粉碎し難く生産性がダウンし問題となる。また、高解像度でしかも高画質のトナーにするには一般に5～10μ位に小粒径化するのであるが、粉碎し易くするため、低分子量を増やすと粉碎時微粉が多量発生し、生産効率が落ち生産コストが大幅に上昇し問題となる。

【0006】一方、オイルレス定着方式用トナーの開発

に於けるオフセット防止方法としては架橋ポリマーを用いたトナーも数多く提案されている。例えば特公昭60-36582号公報等には、乳化重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法が開示されている。この場合、用いられる架橋ポリマーはゲル分を50～99%含有しており、このゲル分を多くすると、耐オフセット性は良くなるが粉碎性は悪化し、他方架橋ポリマー分が少なくなると粉碎性は良くなるが耐オフセット性は良ならず、耐オフセット性と粉碎性の両者を満足することは極めて困難であった。また、この方法では架橋ポリマー製造時に乳化粒子を安定化させるため分散剤や分散助剤を併用させる必要がある。これら分散剤は吸湿し易いため電気特性、特にチャージ安定性に悪影響を及ぼすので、架橋ポリマー製造後、できるだけこれらを取り除く必要がある。しかし、これらを洗浄して完全に取り除くには多大の労力が必要であり、また、洗浄水の排水量も多くなりその処理も大変である。また、USP4,966,829号公報には、ゲル成分が0.1～60重量パーセント含み且つテトラヒドロフラン可溶分に於いてメインピークの分子量が1,000～25,000、且つ、サブピーク又はショルダーの分子量が3,000～150,000が少なくとも一つ有するビニル系重合体を含有するトナーが良い旨開示されている。しかし、これを製造する方法はサスペンション法であり、この場合も乳化重合法と同じように、製造時に分散剤や分散助剤を併用させるので、上記乳化重合と全く同じ問題があった。この為、本発明者等は、溶液重合法による樹脂を開発してきた。

【0007】溶液重合法による樹脂は、重合終了後溶剤を除去するが、この時、未反応の残存モノマーや開始剤の分解物等低揮発成分は全て留去出来るので、非常に不純物の少ない電氣的には安定な均質な樹脂が得られ、トナー用には最適のものが得られるものと考えられる。しかしながら、溶液重合法による架橋ポリマーの製造は、ワイゼンベルグ効果(攪拌棒に樹脂が巻きつく)が発生し製造出来なくなるという問題があった。したがって、本発明者等は、さらにバレル重合等で出来るだけ高分子化する方法(USP 5,084,368号)を開発した。しかし製造出来る高分子量のものには限界があり、オフセット性を完全に克服するところまでは至っていなかった。本発明者らは、溶液重合法にて製造したCOOHを有する樹脂とグリシジル基を有する化合物を用いて特定の比率で架橋させることにより、高速機に対応でき、且つ定着性・オフセット性・ブロッキング性のバランスが良く、粉碎性、生産効率、電気特性、チャージ安定性にも優れたトナーを得る技術を開発(特開平06-011890号公報、特開平06-222612号公報)した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、先述した様な複写機の近年の急激な高速化、低温定着化、高画質化指向に対応して十分な定着性・オフセット性・ブロッキ

ング性・画像再現性などのバランスを満足せしめるためのビニル系重合体を提供し、当該ビニル系重合体を結着剤として含んでなる電子写真用トナーを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、結着剤のゲル分、Tg、可溶分の分子量分布を制御することにより、定着性・オフセット性・ブロッキング性のバランスが更に改善され、且つ画像再現性も良好で、高画質が得られ、粉碎性、生産効率、電気特性、チャージ安定性、耐久性にも優れた電子写真用トナーが得られることを見だし、本発明を開発した。

【0010】即ち、本発明は、(1) 着色剤と結着剤を主体としてなる電子写真用トナーにおいて、該結着剤が1～40%のゲル分率を含有し、ガラス転移温度が45℃～70℃であり、かつ該結着剤のテトラヒドロフラン(以下、THFという。)可溶分のゲルパーミューエーションクロマトグラフ(以下、GPCという。)による分子量分布において、分子量4,000～50,000の領域にただ一つのピークを有し、該領域においてその他のピークも肩も存在せず、分子量1,000～4,000および50,000以上の領域にはピークも肩も存在しないビニル系重合体よりなる電子写真トナー用結着剤、(2) 上記のビニル系重合体が、グリシジル基含有ビニル樹脂(A)とCOOH基含有ビニル樹脂(B)とを、該COOH基含有ビニル樹脂(B)中のCOOH基1モル当り該グリシジル基含有ビニル樹脂(A)中のグリシジル基として0.01～0.5モルとなる比率で混合し、加熱溶融し架橋反応することにより製造されたものである(1)記載の電子写真トナー用結着剤、(3) 上記(1)または(2)記載のビニル系重合体を結着剤として含んでなる電子写真用トナー、及び(4) 上記(3)記載の電子写真用トナーから抽出された結着剤分におけるTHF可溶分のGPCによる分子量分布において、分子量4,000～50,000の領域にただ一つのピークを有し、該領域においてその他のピークも肩も存在せず、分子量200,000以上の領域に少なくとも一つのピークを有することを特徴とする電子写真用トナーである。

【0011】

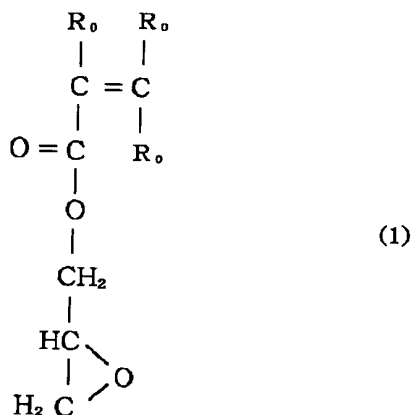
【発明の実施の形態】本発明におけるビニル系重合体よりなる結着剤のゲル分率は1～40重量%であり、5～20%が更に好ましい。ゲル分率が高すぎると定着性、現像性が悪化し、逆に低すぎるとオフセット性、画像再現性に問題が生じる。また、結着剤Tgは45℃～70℃が好ましく、50℃～65℃が更に好ましい。Tgが高すぎると定着性が悪化し、低いと保存性が悪化する。また、結着剤のTHF可溶分の分子量分布において分子量4,000～50,000の領域にピークを一つ有していることが好ましく、特に8,000～25,000の領域であることが更に好ましい。

該範圍より低い範圍にピークを有すると、機械的強度が弱く、耐久性、生産効率が悪化する。該範圍より高い範圍にピークを有すると、定着性、粉碎性が悪化する。

【0012】本発明においては該ビニル系重合体よりなる結着剤が、グリシジル基含有ビニル樹脂(A)とCOOH基含有ビニル樹脂(B)とを、当該(B)中のCOOH基1モル当り当該(A)中のグリシジル基として0.01~0.5モルとなる比率で混合し、加熱熔融することにより架橋反応せしめた樹脂組成物であり、0.03~0.3モルとなる比率で混合することが更に好ましい。本発明において使用されるグリシジル基含有ビニル樹脂(A)の製造に用いられるグリシジル基を含有するビニル単量体は、下記式(1)(化1)で表される。

【0013】

【化1】



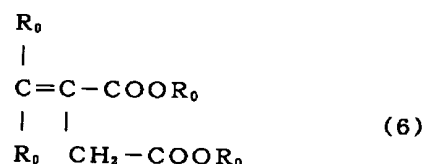
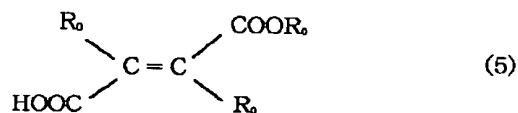
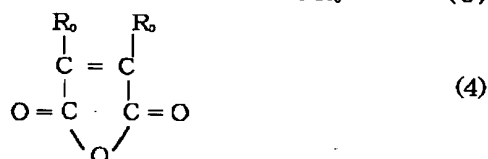
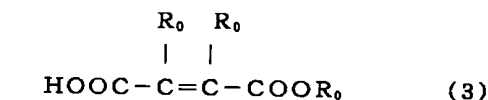
(式中、 R_0 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。) 具体的にはアクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジルなどが好ましい。これらの単量体から選ばれた1種以上と他のビニル単量体とを共重合することにより、グリシジル基含有ビニル樹脂(A)が製造される。

【0014】また本発明において使用されるCOOH基含有ビニル樹脂(B)の製造に用いられるCOOH基含有ビニル単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸、ケイヒ酸等の下記一般式(2)〔化2〕で表わされる不飽和カルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の下記一般式(3)~(6)〔化2〕で表わされる不飽和ジカルボン酸または酸無水物：マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸プロピル、フマル酸モノオクチル等の上記の不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物のモノエステル類等であり、これらのCOOH含有ビニル単量体から選ばれた一種または2種以上混合して他のビ

ニル単量体と共重合してCOOH含有ビニル樹脂(B)が製造される。

【0015】

【化2】



(式中、 R_0 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0016】上記のグリシジル基含有ビニル単量体またはCOOH基含有ビニル単量体と共重合する他のビニル単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸エトキシル、アクリル酸ブトキシル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等の下記一般式

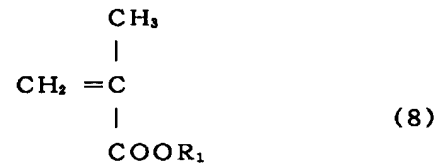
(7)〔化3〕で表わされるアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸エトキシル、メタアクリル酸プロポキシル、メタアクリル酸ブトキシル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等の

下記一般式(8)(化3)で表わされるメタアクリル酸エステル類; ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレン等の下記一般式(9)(化4)で表わされる芳香族ビニル単量体; マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の下記一般式(10)(化5)で表わされる不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の下記一般式(11)(化6)で表わされるビニルエステル類; アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタクリルアミド、下記一般式(12)(化7)または式(13)(化8)で表される含窒素ビニル単量体; ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタアクリレート等の下記一般式(14)または(15)(化9)で表わされるジビニル化合物; ブタジエン、クロロプレン、ネオプレン、イソプレン等の下記一般式(16)(化10)で表わされる共役ジオレフィン系不飽和単量体等であり、これらのビニル単量体の少なくとも1種または2種以上混合して用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリル

アミド等である。

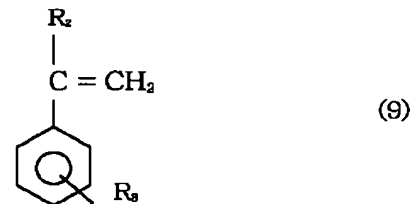
【0017】

【化3】



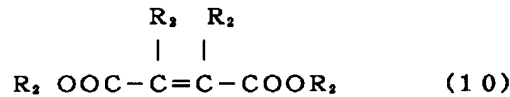
【0018】

【化4】



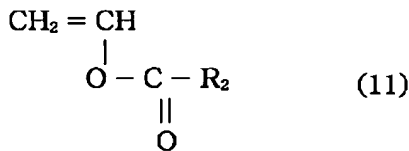
【0019】

【化5】



【0020】

【化6】



【化8】



【0023】

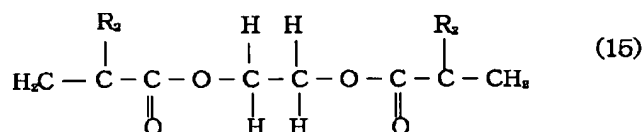
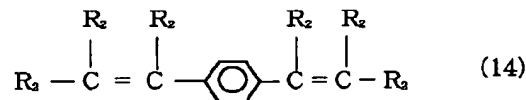
【化9】

【0021】

【化7】

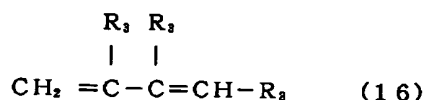


【0022】



【0024】

【化10】



(上式中、 R_1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、ベンジル基、フルフリル基、テトラヒドロフリル基、ジメチルアミノアルキル基、 R_2 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基またはアルコキシ基、 R_3 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表わし、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

【0025】重合方法としては溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法が採用できるが、本発明のCOOH含有ビニル樹脂(B)の分子量分布を調節するために、上記を原料として直接的に製造することも可能であるが、あらかじめ公知の方法により高分子重合体(H)と低分子重合体(L)をそれぞれ単独に重合したものを混合して製造することも可能である。

【0026】COOH基含有ビニル樹脂(B)は、酸価1~30mgKOH/g、好ましくは5~20mgKOH/g、かつTgが45~70℃、好ましくは50~65℃である樹脂が好ましい。酸価1以下では一分子当たりの反応量が少なくなるため高分子量になり難く画像再現性、オフセット性が不足する。また30mgKOH/g以上では、帯電性、現像性に問題が生じる場合がある。

【0027】本発明の重合体、すなわち、COOH含有ビニル樹脂(B)及びグリシジル基含有ビニル樹脂(A)を用いて、結着剤として電子写真用トナーにする態様については次に示す方法等を行う。

1. COOH含有ビニル樹脂(B)にグリシジル基含有ビニル樹脂(A)をヘンシルミキサーで混合後、2軸混練機等を用いて150~220℃の温度で熔融混練させ、COOH基とグリシジル基との反応を充分を行わせた後に着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤を添加してトナーにする方法。

2. COOH含有ビニル樹脂(B)とグリシジル基含有ビニル樹脂(A)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて150~220℃の温度で熔融混練させるトナー化工程時に反応させる方法。

3. COOH含有ビニル樹脂(B)とグリシジル基含有ビニル樹脂(A)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて110~140℃の温度で熔融混練させ、この熔融混練時には殆ど反応させず、複写機の定着時に熱ロールの温度を150~220℃にして反応させる方法等があり、いずれの方法で行っても良い。

【0028】さらに本発明において得られた上記の電子写真用トナーから抽出された結着剤分におけるTHF可

溶分のGPCによる分子量分布において、分子量4,000~50,000の領域にピークを一つ、かつ分子量200,000以上の領域にピークを少なくとも一つ有していることが好ましく、特に各々8,000~25,000の領域と500,000以上の領域であることが更に好ましい。

【0029】低分子量側のピークが該領域より低い領域に存在すると、機械的強度が弱く、耐久性、生産効率が悪化し、逆に該領域より高い領域にピークを有すると、定着性、粉砕性が悪化する。また高分子量のピークが該範囲より低いとオフセット性、画像再現性に問題が生じる。トナー化前の結着剤可溶分分子量分布には存在しなかった高分子量側のピークがトナー化後に現れるのは、結着剤中のゲル成分がトナー製造における二軸混練工程時に切断される為である。従って、高分子量側のピークが該領域より低い領域に現れることは、ゲル成分が過剰に切断され架橋されていた効果が失われたことを意味する。上記により得られた電子写真用トナー中には本発明のビニル系重合体が50重量%以上、好ましくは60重量%を含み、その上限には特に制限はなく、目的に応じて調整され、通常90~100重量%まで可能である。

【0030】本発明におけるゲル分率は、樹脂5部を酢酸エチル95部に十分溶解させた時の樹脂全量に対する酢酸エチル不溶分を算出したものである。本発明における分子量は、GPCを用いて求めたもので、単分散標準ポリスチレンで検量線を作成した分子量である。なお分子量は以下の条件で測定した。

GPC装置: JASCO TWINKLE HPLC (日本分光(株)製)

DETECTOR: SHODEX RI-SE-31 (昭和電工(株)製)

COLUMN: SHODEX KF807×3 (昭和電工(株)製)

溶媒: テトラヒドロフラン(THF)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.25% THF溶液

本発明におけるトナー中の樹脂分抽出、分子量分布測定については、トナー10部をTHF90部に十分溶解させた溶液に、シムゴンタルク50部、チタン(CR-95)50部を加え遠心分離を行い、得られた上澄み液をTHFにより0.25%溶液に調製した試料について上記GPC測定を行った。

【0031】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以降「部」は、特にことわらない限り重量部を表わす。

【グリシジル基含有ビニル樹脂(A)の製造例】

製造例A

キシレン75部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン55部、アクリル酸n-ブチル40部、メタアクリル酸グ

リシジル5部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド2部を5時間かけて連続添加し、さらに1時間還流を継続する。その後内温130℃に保ち、2時間の残モノマー重合を2回行うことにより反応を完結して、重合液を得た。これを160℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去した後、冷却し粉碎した。得られたビニル樹脂の重量平均分子量は19,000、エポキシ価0.035Eq/100gであった。

【0032】[COOH基含有ビニル樹脂(B)の製造例]

製造例B-1

ビニル単量体として、スチレン56.0部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部、メタアクリル酸2.1部とキシレン溶媒30部からなる溶液にビニル単量体100部当たり0.6部のジ-*tert*-ブチルパーオキサイドを均一に溶解したものを、内温170℃、内圧6kg/cm₂に保持した5lの反応器に750cc/hrで連続的に供給して重合しビニル樹脂重合液を得た。これを160℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去した後冷却し粉碎した。得られたビニル樹脂のピーク分子量は18,500、T_gは59℃、酸価は19mgKOH/gであった。

【0033】製造例B-2

製造例B-1においてビニル樹脂重合液を製造する際に、スチレン56.0部を60.9部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部を6.3部、メタアクリル酸2.1部を2.8部、重合時の内温170℃を190℃とした以外は全く製造例B-1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は4,500、T_gは60℃、酸価は25mgKOH/gであった。

【0034】製造例B-3

製造例B-1においてビニル樹脂重合液を製造する際に、スチレン56.0部を63.0部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部を4.2部、メタアクリル酸2.1部を2.8部、重合時の内温170℃を210℃とした以外は全く製造例B-1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は3,300、T_gは61℃、酸価は25mgKOH/gであった。

【0035】製造例B-4

窒素置換したフラスコにキシレン40部を仕込み、加熱し、還流下(内温139℃)においてスチレン77部、アクリル酸*n*-ブチル21部、メタアクリル酸2部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド1部を十分攪拌した混合溶液を5時間かけて連続滴下し、その後1時間還流を継続した後、内温を130℃に保ち、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド0.3部を添加し、2時間反応させてビニル樹脂重合液を得た。これを160℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去した後、冷却し粉碎した。得られたビニル樹脂のピーク分子量は45,000、T_gは59℃、酸価は13mgKOH/gであった。

【0036】製造例B-5

製造例B-4においてビニル樹脂重合液を製造する際に、滴下混合溶液中のジ-*tert*-ブチルパーオキサイド1部を0.5部とした以外は全く製造例B-4と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は58,000、T_gは61℃、酸価は13mgKOH/gであった。

【0037】製造例B-6

製造例B-1においてビニル樹脂重合液を製造する際に、スチレン56.0部を51.1部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部を16.8部とした以外は全く製造例B-1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は18,200、T_gは48℃、酸価は19mgKOH/gであった。

【0038】製造例B-7

製造例B-1においてビニル樹脂重合液を製造する際に、スチレン56.0部を49.0部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部を18.9部とした以外は全く製造例B-1と同様にしてビニル樹脂重合液を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は18,300、T_gは42℃、酸価は19mgKOH/gであった。

【0039】製造例B-8

製造例B-1においてビニル樹脂重合液を製造する際に、スチレン56.0部を59.5部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部を8.4部とした以外は全く製造例B-1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は18,600、T_gは67℃、酸価は19mgKOH/gであった。

【0040】製造例B-9

製造例B-1においてビニル樹脂重合液を製造する際に、スチレン56.0部を61.6部、アクリル酸*n*-ブチル11.9部を6.3部とした以外は全く製造例B-1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のピーク分子量は18,500、T_gは72℃、酸価は19mgKOH/gであった。

【0041】製造例B-10

ビニル単量体として、スチレン74部、アクリル酸*n*-ブチル23.5部、メタアクリル酸2.5部を窒素置換したフラスコに仕込み、内温120℃に昇温後同温度に保ち、バルク重合を6時間行った。この時の重合率は31%であった。ついで、キシレン50部を加え、予め混合溶解しておいたジ-*tert*-ブチルパーオキサイドの0.1部キシレン50部を130℃に保ちながら8時間かけて連続添加し、更に2時間残モノマー重合して、重合を完結し、高分子量ビニル樹脂重合液を得た。ついで、この高分子量重合液60部と製造例B-1重合液100部とを混合した後、これを160℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去した後、冷却し粉碎した。得られたビニル樹脂のT_gは59℃、酸価は18mgKOH/gであった。

【0042】製造例B-11

製造例B-10において高分子量重合液と製造例B-1重合液の混合比率60/100を70/50とした以外は全く製造例B-10と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたビニル樹脂のT_gは58℃、酸価は17mgKOH/gであった。

【0043】実施例1

製造例B-1で得られたCOOH基含有ビニル樹脂87部と製造例Aで得られたグリシジル基含有ビニル樹脂13部をヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(KEXN S-40型、栗本鉄工所製)にて200℃、171rpm条件下に流し架橋反応させた。冷却・粉碎後、カーボンブラックMA100(三菱化成製)8部、ポリプロピレンワックス(ビスコール550P)5部、荷電調整剤としてアイゼンスピロンプラックTRH1部添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝鉄鋼製)にて150℃で混練させた。ついで冷却・粉碎・分級して平均粒径約7ミクロンのトナーを得た。このトナー3部とキャリア97部とを混合して現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせて評価した結果を表-1に示す。

【0044】実施例2

実施例1において、製造例Aで得られたビニル樹脂と製造例B-1で得られたビニル樹脂の混合比率を87/13から90/10にした以外は実施例1と全く同様にしたその結果を表-1に示す。

【0045】比較例1

実施例1において、製造例Aで得られたビニル樹脂と製造例B-1で得られたビニル樹脂の混合比率を87/13から92/8にした以外は実施例1と全く同様にした。その結果を表-2に示す。

【0046】実施例3

実施例1において、製造例Aで得られたビニル樹脂と製造例B-1で得られたビニル樹脂の混合比率を87/13から80/20にした以外は実施例1と全く同様にした。その結果を表-1に示す。

【0047】比較例2

実施例1において、製造例Aで得られたビニル樹脂と製造例B-1で得られたビニル樹脂の混合比率を87/13から77/23にした以外は実施例1と全く同様にした。その

結果を表-2に示す。

【0048】実施例4、5、6、7

実施例1において、製造例B-1で得られたビニル樹脂を製造例B-2、4、6、8にした以外は実施例1と全く同様にし、各々実施例4、5、6、7とした。それらの結果を表-1に示す。

【0049】比較例3、4、5、6

実施例1において、製造例B-1で得られたビニル樹脂を製造例B-3、5、7、9にした以外は実施例1と全く同様にし、各々比較例3、4、5、6とした。それらの結果を表-2に示す。

【0050】実施例8

実施例1において、製造例B-1で得られたビニル樹脂を製造例B-10とし、混合比率をB-10/A=97/3にした以外は実施例1と全く同様にし、実施例8とした。その結果を表-1に示す。得られた樹脂のTHF可溶分分子量分布は分子量1800にただ一つのピークを有するものであった。

【0051】比較例7

実施例1において、製造例B-1で得られたビニル樹脂を製造例B-11とし混合比率をB-11/A=98/2にした以外は実施例1と全く同様にし、比較例7とした。その結果を表-2に示す。得られた樹脂のTHF可溶分分子量分布は分子量17700と145000に二つ野ピークを有するものであった。

【0052】比較例8

実施例4において、トナー製造における二軸混練時の温度150℃を120℃にした以外は実施例4と全く同様にし、比較例8とした。その結果を表-2に示す。

【0053】

【表1】

実施例

	実-1	実-2	実-3	実-4	実-5	実-6	実-7	実-8
樹脂B製造例	B-1	B-1	B-1	B-2	B-4	B-6	B-8	B-10
重量比率(B/A)	87/13	90/10	80/20	87/13	87/13	87/13	87/13	97/3
ゲル分(%)	15	4	36	12	22	16	15	18
T _g (℃)	59	59	60	59	60	48	68	60
トナー化前ビニル分子量	17800	18000	17800	4400	44100	17700	17800	18000
トナー化後抽出分のピーク分子量	17700	17800	17700	4400	44000	17700	17500	17900
	180000	680000	1380000	480000	2070000	1280000	890000	2540000
画像再現性δ(μm)	◎ 4	△ 11	◎ 2	△ 14	◎ 2	◎ 6	◎ 4	◎ 3
定着性d(%)	◎ 92	◎ 93	◎ 88	◎ 92	△ 78	◎ 98	△ 77	◎ 89
オフセット性T(℃)	◎ 230	△ 215	◎ 240<	◎ 210	◎ 240<	◎ 225	◎ 235	◎ 240<
保存性	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
粉碎性(%)	◎ 90	◎ 91	◎ 88	◎ 72	△ 54	△ 65	◎ 90	◎ 86
現像耐久性(万枚)	◎ 8	◎ 8	◎ 7	△ 6	◎ 10<	◎ 8	◎ 8	◎ 10<

【0054】

【表2】

比較例

	比-1	比-2	比-3	比-4	比-5	比-6	比-7	比-8
樹脂B製造例	B-1	B-1	B-3	B-5	B-7	B-9	B-11	B-2
重量比率(B/A)	92/8	77/23	80/20	87/13	87/13	87/13	98/2	87/13
ゲル分(%)	0	43	18	28	17	18	15	12
T _g (℃)	59	60	61	61	43	73	60	59
トナー化前ビーク分子量	18100	17600	3100	55000	17800	17700	17700	4400
	-	-	-	-	-	-	145000	-
トナー化後、抽出分の	18000	17700	3000	54000	17600	17600	17700	4300
ピーク分子量	-	-	-	-	-	-	144000	-
	-	1870000	290000	2180000	1320000	1050000	2760000	182000
画像再現性δ(μm)	× 15	◎ 2	△ 14	◎ 1	◎ 8	◎ 5	◎ 2	× 15
定着性d(%)	◎ 94	× 69	◎ 88	△ 72	◎ 98	× 69	△ 73	◎ 90
オフセット性T(℃)	× 200	◎ 240<	× 200	◎ 240<	◎ 220	◎ 240<	◎ 240<	× 200
保存性	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎
粉砕性(%)	◎ 91	◎ 88	△ 69	× 46	× 48	△ 95	× 48	◎ 73
現像耐久性(万枚)	◎ 8	△ 8	× 8	◎ 10<	◎ 7	◎ 8	◎ 10<	△ 6

【0055】 [トナーの評価方法]

1) 画像再現性

市販の高速複写機(72枚/分のコピースピード)で線幅約100 μmの線を紙上に転写まで行い、マイクロスコープにて観察し線幅を5点測定した。さらにこの紙を定着機に通し、定着させた後の線幅5点を測定した。定着前後の線幅の平均をそれぞれ求め、定着前の線幅と定着後の線幅の差により以下のように評価した。

線幅増加分δ = 定着後線幅 - 定着前線幅

◎; δ < 5 μm

○; 5 ≤ δ < 10 μm

△; 10 ≤ δ < 15 μm

×; δ ≥ 15 μm

【0056】 2) 定着性

市販の高速複写機(72枚/分のコピースピード)でコピーし、このコピーしたベタ黒部分と白地の間を消しゴム(トンボ鉛筆社製プラスチック消しゴム"MONO")により、一定の力で10回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定し、トナーの残存比率を濃度比d(%)で表した。

◎; d ≥ 90%

○; 80 ≤ d < 90%

△; 70 ≤ d < 80%

×; d < 70%

【0057】 3) オフセット性

コピーした場合の高温オフセットの発生する温度T(℃)をそのまま表示した。

◎; T ≥ 230℃

○; 220 ≤ T < 230℃

△; 210 ≤ T < 220℃

×; T < 210℃

【0058】 4) 保存性

トナーを温度50℃相対湿度50%の環境下に1週間放置した後の粉体の凝集の程度を目視にて以下のように測定した。

◎; 全く凝集していない。

○; わずかに凝集しているが、容器を軽く振るとほぐれる。

△; 容器をよく振ってもほぐれない凝集物がある。

×; 完全に団塊化している。

【0059】 5) 粉砕性

トナー製造時、2軸混練冷却したものを一部採取して粉砕し、10メッシュアンダー16メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉砕した。コールターカウンターにて粒度分布を測定、5~20μmの粒度の割合を求める。

◎; 85%以上

○; 70~85%

△; 50~70%

×; 50%以下

【0060】 6) 現像耐久性

100,000枚耐久性試験を行い、画像濃度、画質が劣化し始める枚数により評価した。

◎; 10万枚で劣化しない

○; 7~10万枚で劣化

△; 5~7万枚で劣化

×; 5万枚以下で劣化

【0061】

【発明の効果】表-1に示した如く、本発明の電子写真用トナーは画像再現性、定着性、オフセット性、ブロッキング性のバランスに非常に優れ、粉砕性、現像耐久性

も良好で実用上優れた性能を有している。